

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-209149

(43)Date of publication of application : 20.08.1993

(51)Int.Cl. C09D151/08
C09D 5/02
C09D183/10
// C08F283/12

(21)Application number : 04-309509 (71)Applicant : TAKEMOTO OIL & FAT CO LTD
(22)Date of filing : 23.10.1992 (72)Inventor : NODA IPPEI
ISHIKAWA MASAMI

(30)Priority

Priority number : 03321316 Priority date : 07.11.1991 Priority country : JP

(54) COATING COMPOSITION

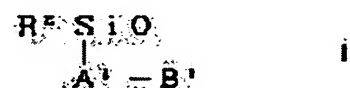
(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject composition composed of an aqueous emulsion of a specific polysiloxane-polyvinyl graft copolymer, free from toxicity, having excellent smoothness, water and oil repellency, mold-releasability and re-staining resistance and useful for the coating of a thermoplastic resin film, etc.

CONSTITUTION: The objective composition is composed of an emulsion of a polysiloxane-polyvinyl graft copolymer composed mainly of (A) one or more kinds of siloxane units selected from the siloxane units of formula I and formula II [R1 and R2 are (substituted)

hydrocarbon group; A1 is bivalent organic group; B1 is vinyl monomer block or vinyl polymer block] and (B) one or more kinds of siloxane units selected from the siloxane units of the formula SiO₂, formula III and formula IV [R1 is (substituted) hydrocarbon group; A2 is bivalent organic group; B2 is B1]. The molar ratio of A/B is 99/1 to 0/100 and the sum of the siloxane unit of

formula II and/or the siloxane unit of formula IV is ≥0.5mol% based on the total siloxane unit.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-209149

(43)公開日 平成5年(1993)8月20日

(51)IntCl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 151/08	P G X	7142-4 J		
5/02				
183/10	P M S	8319-4 J		
// C 0 8 F 283/12	M Q V	7142-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数6(全10頁)

(21)出願番号	特願平4-309509	(71)出願人	000210654 竹本油脂株式会社 愛知県蒲郡市港町2番5号
(22)出願日	平成4年(1992)10月23日	(72)発明者	野田 一平 愛知県岡崎市土井町西善導36番地の3
(31)優先権主張番号	特願平3-321316	(72)発明者	石川 正己 愛知県幡豆郡吉良町大字吉田字官前40番地 51
(32)優先日	平3(1991)11月7日	(74)代理人	弁理士 入山 宏正
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 塗布用組成物

(57)【要約】

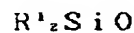
【目的】本発明は、熱可塑性樹脂フィルム等の担体素材に、特別な装置を必要とすることなく、経済的に、また毒性も無く、高度の平滑性、撥水撥油性、離型性、耐汚染性等の表面特性を付与することができる、塗布用組成物を提供するものである。

【構成】本発明は、ポリオルガノシロキサンにビニル単量体をグラフト化又はグラフト重合若しくはグラフト共重合した特定構造のポリシロキサンーポリビニルグラフト共重合体の水性エマルジョンから成ることを特徴としている。

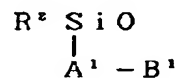
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の式 1 で示されるシロキサン単位及び下記の式 2 で示されるシロキサン単位から選ばれる 1 種又は 2 種以上のシロキサン単位 (A) と、下記の式 3 で示されるシロキサン単位、下記の式 4 で示されるシロキサン単位及び下記の式 5 で示されるシロキサン単位から選ばれる 1 種又は 2 種以上のシロキサン単位 (B) とを主構成単位とし、シロキサン単位 (A) / シロキサン単位 (B) = 99 / 1 ~ 0 / 100 (モル比) の割合で含み、且つ式 2 で示されるシロキサン単位及び / 又は式 5 で示されるシロキサン単位をこれらの合計量として全シロキサン単位の 0.5 モル % 以上含むポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の水性エマルジョンから成ることを特徴とする塗布用組成物。

【式 1】



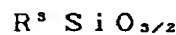
【式 2】



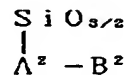
【式 3】



【式 4】



【式 5】



【式 1 ~ 式 5 において、

$R^1 \sim R^3$: ケイ素原子に直接結合した炭素原子を有する、同時に同一又は異なる、非置換又は置換のラジカル重合性をもたない炭化水素基。

A^1 : ケイ素原子に直接結合した炭素原子を有し且つ B^1 と連結した 2 価の有機基。

A^2 : ケイ素原子に直接結合した炭素原子を有し且つ B^2 と連結した 2 価の有機基。

B^1 、 B^2 : ビニル単量体ブロック又はビニル重合体ブロック。]

【請求項 2】 式 2 の B^1 及び式 5 の B^2 が、芳香族ビニル単量体及びアルキル (メタ) アクリレートから選ばれる 1 種又は 2 種以上のビニル単量体を含有するビニル単量体をグラフト重合して得られるビニル重合体ブロックである請求項 1 記載の塗布用組成物。

【請求項 3】 式 2 の B^1 及び式 5 の B^2 が、それぞれフッ素置換基を有する、芳香族ビニル単量体、カルボン酸ビニル及びアルキル (メタ) アクリレートから選ばれる 1 種又は 2 種以上のビニル単量体を 2 重量 % 以上含有するビニル単量体をグラフト重合して得られるビニル重合体ブロックである請求項 1 記載の塗布用組成物。

【請求項 4】 シロキサン単位 (A) とシロキサン単位

(B) とを、シロキサン単位 (A) / シロキサン単位 (B) = 99 / 1 ~ 80 / 20 (モル比) の割合で含む請求項 1、2 又は 3 記載の塗布用組成物。

【請求項 5】 水性エマルジョンに含まれるポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の粒子の平均粒子径が 0.01 ~ 0.5 μm である請求項 1、2、3 又は 4 記載の塗布用組成物。

【請求項 6】 ポリエステル、ナイロン及びポリプロピレンから選ばれる熱可塑性樹脂のフィルム又はシートに適用するものである請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の塗布用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は塗布用組成物に関する。磁気記録媒体、包装材料、電気・電子関連材料、製版材料、印刷材料、写真フィルム材料、熱転写記録媒体、感熱孔版原紙等に用いられる熱可塑性樹脂フィルム等の担体素材は、平滑性、撥水撥油性、離型性、耐汚染性等の表面特性を具備するものであることが要請される。本発明は、かかる要請に応える、特に熱転写記録媒体や感熱孔版原紙に用いられる熱可塑性樹脂フィルムに対して上記表面特性を付与するのに好適な、水性エマルジョン型の塗布用組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、担体素材に上記のような表面特性を付与する手段として、1) 重合性単量体含有組成物を塗布し、これに放射線、プラズマ等を照射する手段、2) オリゴマー、シラン等のカップリング剤を塗布する手段、3) 有機溶剤型塗料にシリコン系グラフト共重合体を添加した組成物を塗布する手段 (特開昭 58-154766、特開昭 58-164656)、4) エマルジョン型塗料にフッ素系グラフト共重合体、シリコン系グラフト共重合体を添加した組成物を塗布する手段 (特開昭 60-243167)、等がある。

【0003】 ところが、1) の従来手段には、a) 特別な装置が必要であり、非経済的である、2) の従来手段には、b) 付与した表面特性に劣る、3) の従来手段には、c) 毒性が強く、また付与した表面特性に劣る、4) の従来手段には、d) 塗布する組成物が不均質のため、付与した表面特性に劣る、という欠点がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明が解決しようとする課題は、1) ~ 4) の従来手段における a) ~ d) の欠点である。

【0005】

【課題を解決するための手段】 しかして本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意研究した結果、ポリオルガノシロキサンにビニル単量体をグラフト化又はグラフト重合した特定構造のグラフト共重合体の水性エマルジョンから成る塗布用組成物が正しく好適であることを見出

した。

【0006】すなわち本発明は、下記の式1で示されるシロキサン単位及び下記の式2で示されるシロキサン単位から選ばれる1種又は2種以上のシロキサン単位

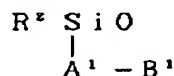
(A)と、下記の式3で示されるシロキサン単位、下記の式4で示されるシロキサン単位及び下記の式5で示されるシロキサン単位から選ばれる1種又は2種以上のシロキサン単位(B)とを主構成単位とし、シロキサン単位(A)/シロキサン単位(B)=99/1~0/100(モル比)の割合で含み、且つ式2で示されるシロキサン単位及び/又は式5で示されるシロキサン単位をこれらの合計量として全シロキサン単位の0.5モル%以上含むポリシロキサンーポリビニルグラフト共重合体の水性エマルジョンから成ることを特徴とする塗布用組成物に係る。

【0007】

【式1】



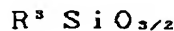
【式2】



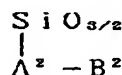
【式3】



【式4】



【式5】



【0008】【式1~式5において、

$R^1 \sim R^3$ ：ケイ素原子に直接結合した炭素原子を有する、同時に同一又は異なる、非置換又は置換のラジカル重合性をもたない炭化水素基。

A^1 ：ケイ素原子に直接結合した炭素原子を有し且つ B^1 と連結した2価の有機基。

A^2 ：ケイ素原子に直接結合した炭素原子を有し且つ B^2 と連結した2価の有機基。

B^1 、 B^2 ：ビニル単量体ブロック又はビニル重合体ブロック。]

【0009】本発明において、ポリシロキサンーポリビニルグラフト共重合は、それぞれビニル単量体ブロック又はビニル重合体ブロックを有する、式2で示されるシロキサン単位及び/又は式5で示されるシロキサン単位を含むポリオルガノシロキサンである。かかるポリシロキサンーポリビニルグラフト共重合体には、前記のシロキサン単位(A)及びシロキサン単位(B)の双方を主構成単位とするものと、シロキサン単位(B)だけを主構成単位とするものとが包含される。

【0010】シロキサン単位(A)及びシロキサン単位

(B)の双方を主構成単位とするポリシロキサンーポリビニルグラフト共重合体は、シロキサン単位(A)及びシロキサン単位(B)の総和100モル%中でシロキサン単位(A)を99モル%以下、またシロキサン単位

(B)を1モル%以上含むものであるが、シロキサン単位(A)/シロキサン単位(B)=99/1~80/20(モル比)の割合で含むものが好ましい。シロキサン単位(A)及びシロキサン単位(B)の双方を主構成単位とするポリシロキサンーポリビニルグラフト共重合体は式2で示されるシロキサン単位及び/又は式5で示されるシロキサン単位をこれらの合計量として全シロキサン単位の0.5モル%以上含むものであり、シロキサン単位(B)だけを主構成単位とするポリシロキサンーポリビニルグラフト共重合体は式5で示されるシロキサン単位を全シロキサン単位の0.5モル%以上含むものである。

【0011】式1、式2及び式4において、 $R^1 \sim R^3$ はケイ素原子に直接結合した炭素原子を有する、非置換又は置換の、ラジカル重合性をもたない炭化水素基であ

る。これらのうちで非置換炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基等が挙げられるが、なかでもメチル基、エチル基、ブチル基等の炭素数1~4のアルキル基又はフェニル基が有利に選択される。また置換炭化水素基としては、置換基としてハロゲン、エポキシ基、シアノ基、ウレイド基等を有する置換炭化水素基が挙げられるが、なかでも γ -グリシドキシプロピル基、 β -

(3,4-エポキシ)シクロヘキシルエチル基、 γ -クロロプロピル基、トリフルオロプロピル基等が有利に選択される。これらの非置換炭化水素基と置換炭化水素基とは任意の比率にすることができる。

【0012】式2及び式5において、 A^1 及び A^2 はケイ素原子に直接結合した炭素原子を有し、且つ A^1 はB

1 と、また A^2 は B^2 と連結した2価の有機基である。 A^1 及び A^2 はポリオルガノシロキサンにビニル単量体ブロック又はビニル重合体ブロックを連結する基として重要である。かかる A^1 及び A^2 としては、エチレン基、プロピレン基、3-オキソ-4-オキサー-1,7-ヘプタンジイル基、2-メチル-3-オキソ-4-オキサー-1,7-ヘプタンジイル基、トリメチレンチオキシ基等が挙げられる。

【0013】式2及び式5において、 B^1 及び B^2 はビニル単量体をグラフト化して得られるビニル単量体ブロック又はビニル単量体をグラフト重合若しくはグラフト共重合して得られるビニル重合体ブロックである。かかる B^1 及び B^2 には、フッ素置換基を有しないビニル単量体をグラフト化して得られるビニル単量体ブロック又はフッ素置換基を有しないビニル単量体をグラフト重合若しくはグラフト共重合して得られるビニル重合体ブロックの他に、フッ素置換基を有するビニル単量体をグラフト

化して得られるビニル単量体ブロック又はフッ素置換基を有するビニル単量体を含有するビニル単量体をグラフト重合若しくはグラフト共重合して得られるビニル重合体ブロックが包含される。そしてここに、フッ素置換基を有するビニル単量体を含有するビニル単量体をグラフト重合若しくはグラフト共重合して得られるビニル重合体ブロックには、フッ素置換基を有するビニル単量体をグラフト重合若しくはグラフト共重合して得られるビニル重合体ブロックの他に、フッ素置換基を有するビニル単量体とフッ素置換基を有しないビニル単量体とをグラフト共重合して得られるビニル重合体ブロックが包含される（以下、これらを単にビニル単量体ブロック又はビニル重合体ブロックという）。

【0014】上記のフッ素置換基を有しないビニル単量体としては、1) メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート等のアルキルメタクリレート類、2) メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアルキルアクリレート類、3) スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体、4) ビニルベンゾエート、酢酸ビニル等のビニルエステル類、5) スチレンスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム、ビニルスルホン酸ナトリウム、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、アクリル酸、メタクリル酸等のイオン性基を有するビニル単量体、6) アクリルアミド、ポリエチレングリコールメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等の水溶性ビニル単量体、7) グリシジルメタクリレート、無水マレイン酸等の反応性基を有するビニル単量体、等が挙げられるが、なかでも芳香族ビニル単量体、アルキル（メタ）アクリレート、アクリロニトリルから選ばれる1種又は2種以上を90重量%以上含有するもの、特にスチレン、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレートが好ましい。

【0015】また上記のフッ素置換基を有するビニル単量体としては、1) 1H, 1H, 11H-エイコサフルオロウンデシルアクリレート、1H, 1H-ヘプタフルオロブチルアクリレート、ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチルアクリレート、1H, 1H-ペンタデカフルオロオクチルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート等のフルオロアルキルアクリレート類、2) 1H, 1H, 11H-エイコサフルオロウンデシルメタクリレート、1H, 1H-ヘプタフルオロブチルメタクリレート、ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチルメタクリレート、1H, 1H-ペンタデカフルオロオクチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ

プロピルメタクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート等のフルオロアルキルメタクリレート類、3) 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル-2-（トリフルオロメチル）プロペノエート、2, 2, 2-トリフルオロエチル-2-（トリフルオロメチル）プロペノエート等の α -フルオロアルキルアクリル酸エステル類、4) 1-（トリフルオロメチル）ビニルアセテート等の α -フルオロアルキルビニルカルボン酸エステル類、5) ビニルトリフルオロアセテート等のフルオロカルボン酸ビニルエステル類、6) 3-フルオロスチレン、4-フルオロスチレン等のフルオロ置換スチレン類、7) α -トリフルオロメチルスチレン等の α -フルオロアルキルスチレン類、等が挙げられるが、なかでもビニル基の近傍にフッ素置換基やフルオロアルキル基を有しないものが好ましい。フッ素の電子吸収性やフルオロアルキル基による立体効果の影響が少なく、グラフト重合性若しくはグラフト共重合性に優れているからである。ビニル単量体としてフッ素置換基を有しないビニル単量体とフッ素置換基を有するビニル単量体とを用いる場合には、それぞれフッ素置換基を有する、芳香族ビニル単量体、カルボン酸ビニル、アルキル（メタ）アクリレートから選ばれる1種又は2種以上を2重量%以上含有するものが好ましい。

【0016】本発明において、ポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体は、以上説明したようなシロキサン単位（A）及びシロキサン単位（B）の双方を主構成単位とするもの、又はシロキサン単位（B）だけを主構成単位とするものであるが、本発明は該ポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体における主構成単位以外の構成単位である末端基の種類を特に限定するものではない。かかる末端基としては、水素、ヒドロキシル基、トリメチルシリル基等が挙げられるが、なかでもトリメチルシリル基が好ましい。

【0017】次に本発明におけるポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の水性エマルジョンの製造方法について説明する。まず加水分解によってシラノール基を形成し得る化合物（以下、シラノール基形成性化合物という）を水系媒体中で酸又はアルカリ等の加水分解触媒存在下に加水分解してシラノール化合物を生成させる。次いでシラノール化合物を無機酸又は有機酸等の縮重合触媒の存在下に縮重合してポリオルガノシロキサンの水性エマルジョンを生成させる。該水性エマルジョンの平均粒子径をより小さくしてより安定な水性エマルジョンを生成させるために、シラノール基形成性化合物の加水分解反応系やシラノール化合物の縮重合反応系に適宜界面活性剤を用いることができる。最後にポリオルガノシロキサンの水性エマルジョンにビニル単量体及びラジカル重合触媒を加えてグラフト化又はグラフト重合若しくはグラフト共重合を行ない、ポリオルガノシロキサ

ンにビニル単量体ブロック又はビニル重合体ブロックを導入する。かくして所望するポリシロキサンーポリビニルグラフト共重合体の水性エマルジョンを得る。

【0018】上記の製造方法において、シラノール基形成性化合物としては、各種のアルコキシシラン、クロシラン、ハイドロジェンシラン、アシロキシシラン、シクロシロキサン化合物等が挙げられる。本発明においては、加水分解によって2~4個のシラノール基が形成されるようなシラノール基形成性化合物を主に用いるが、シラノール基が形成されたシラノール化合物の縮重合度を調整し、また末端基を導入する目的で、加水分解によって1個のシラノール基が形成されるようなシラノール基形成性化合物を全シラノール基形成性化合物に対して4モル%以下の範囲で用いることができる。また本発明においては、前述したようにポリオルガノシロキサンにビニル単量体ブロック又はビニル重合体ブロックを導入するために、シラノール基形成性化合物として、分子中にラジカル重合性基又はチオール基等の官能基を有するシラノール基形成性化合物を用いる。かかる官能基を有するシラノール基形成性化合物の比率は全シラノール基形成性化合物に対して7.5モル%以下とする。

【0019】4個のシラノール基が形成されるシラノール基形成性化合物としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラクロロシラン等が挙げられる。また3個のシラノール基が形成されるシラノール基形成性化合物としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリス(ジメチルアミノ)シラン、メチルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、メチルジクロロメトキシシラン、メチルジクロロハイドロジェンシラン、メチルシラントリオール、メチルジクロロシラノール、メチルクロロシランジオール等が挙げられる。

【0020】2個のシラノール基が形成されるシラノール基形成性化合物としては、1)ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジハイドロジェンシラン、ジメチルクロロシラノール等のシラン化合物、2)オクタメチルシクロテトラシロキサン等のシクロシロキサン化合物が挙げられる。また1個のシラノール基が形成されるシラノール基形成性化合物としては、1)トリメチルメトキシシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルハイドロジェンシラン等のシラン化合物、2)ヘキサメチルジシロキサン等のシロキサン化合物が挙げられる。

【0021】官能基を有するシラノール基形成性化合物としては、1)メタクリロイルオキシプロピル・トリメトキシシラン、ビニル・トリメトキシシラン、アリール・トリメトキシシラン、メルカプトプロピル・トリメトキシシラン等の3個のシラノール基が形成される化合物、2)メタクリロイルオキシプロピル・メチル・ジメ

トキシシラン、ビニル・メチル・ジメトキシシラン、アリール・メチル・ジメトキシシラン、メルカプトプロピル・メチル・ジメトキシシラン等の2個のシラノール基が形成されるシラン化合物、3)メタクリロイルオキシプロピル・ジメチル・メトキシシラン、ビニル・ジメチル・メトキシシラン、アリール・ジメチル・メトキシシラン、メルカプトプロピル・ジメチル・メトキシシラン等の1個のシラノール基が形成されるシラン化合物が挙げられる。

【0022】シラノール基形成性化合物としては、グリシジル基、ウレイド基、アミノ基等の極性基で置換された炭化水素基を有するシラノール基形成性化合物を任意の割合で用いることができる。かかる置換炭化水素基を有するシラノール基形成性化合物を全シラノール基形成性化合物に対して5~30モル%の範囲で用いるものは、得られる水性エマルジョンの平均粒子径をより小さくし、その安定性をより向上する上で好ましい。置換炭化水素基を有するシラノール基形成性化合物としては、1)γ-グリシドキシプロピル・トリメトキシシラン、γ-ウレイドプロピル・トリメトキシシラン、N,N-ジメチルアミノプロピル・トリメトキシシラン等の3個のシラノール基が形成されるシラン化合物、2)γ-グリシドキシプロピル・メチル・ジメトキシシラン、γ-ウレイドプロピル・メチル・ジメトキシシラン、N,N-ジメチルアミノプロピル・メチル・ジメトキシシラン等の2個のシラノール基が形成されるシラン化合物、3)γ-グリシドキシプロピル・ジメチル・メトキシシラン、γ-ウレイドプロピル・ジメチル・メトキシシラン、N,N-ジメチルアミノプロピル・ジメチル・メトキシシラン等の1個のシラノール基が形成されるシラン化合物が挙げられる。

【0023】本発明におけるポリシロキサンーポリビニルグラフト共重合体の水性エマルジョンを製造するには、前述したように、シラノール基形成性化合物を水系媒体中で加水分解し、生成したシラノール化合物を縮重合してポリオルガノシロキサンの水性エマルジョンを得るが、ここで用いる水系媒体は、水を30重量%以上、好ましくは90重量%以上含有する均一溶媒である。水以外に併用できる溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、テトラヒドロフラン等の水溶性溶媒が挙げられる。

【0024】ポリオルガノシロキサンにビニル単量体ブロック又はビニル重合体ブロックを導入するグラフト化又はグラフト重合若しくはグラフト共重合は、ポリオルガノシロキサンの水性エマルジョンにラジカル重合触媒及びビニル単量体を加え、不活性ガス雰囲気下で攪拌することによって行なう。この際の反応は室温~用いたビニル単量体の沸点の温度範囲で実施できる。グラフト化又はグラフト重合若しくはグラフト共重合に際し、ポリオルガノシロキサン中に含まれるラジカル重合性の炭素

一炭素二重結合やチオール基を介してビニル単量体が結合する場合には、その相対的使用量に応じて、該ビニル単量体がグラフト化又はグラフト重合若しくはグラフト共重合したポリシロキサンーポリビニルグラフト共重合体の水性エマルジョンが得られる。

【0025】本発明において、ポリオルガノシロキサン部分／グラフト化したビニル単量体部分又はグラフト重合若しくはグラフト共重合したビニル重合体部分の割合は、物性面からみて、99／1～22／78（重量比）とするのが好ましい。またポリシロキサンーポリビニルグラフト共重合体の水性エマルジョンから成る塗布用組成物により優れた性能を発揮させるためには、該水性エマルジョンに含まれる粒子はその平均粒子径が0.01～0.5μmのものが好ましく、0.02～0.3μmのものが更に好ましい。

【0026】水性エマルジョンに含まれるポリシロキサンーポリビニルグラフト共重合体の濃度は限定されないが、5～50重量%のものが製造上及び安定性の上から有利である。かかる水性エマルジョンを塗布用組成物として具体的に使用するに際しては、該水性エマルジョンを適宜の濃度となるように水で希釈し、ローラータッチ法、スプレー法等の公知の方法によって各種のフィルムやシート等の担体素材に塗布する。

【0027】本発明の塗布用組成物を適用する担体素材としてはポリエステル、ナイロン及びポリプロピレンから選ばれる熱可塑性樹脂のフィルム又はシートが好ましく、ポリエステルのフィルム又はシートが特に好ましい。この場合において、ポリエステルのフィルム又はシートに、平滑性、撥水撥油性、密着防止性、離型性、耐汚染性等の表面特性をより高度に付与できる。本発明の塗布用組成物を上記のような熱可塑性樹脂のフィルム又はシートに塗布するに際しては、該塗布用組成物である水性エマルジョンをこれに含まれるポリシロキサンーポリビニルグラフト共重合体の濃度が通常は0.1～10重量%、好ましくは1～5重量%となるように水で希釈した後、ローラータッチ法、スプレー法等の公知の方法によって塗布する。塗布する工程は、熱可塑性樹脂のフィルム又はシートの製造工程において、これらの溶融押出し直後における延伸配向前の工程、一軸延伸配向後における二軸延伸配向前の工程、又は二軸延伸配向後の工程のいずれでもよいが、一軸延伸配向後における二軸延伸配向前の工程が好ましく、いずれの工程で塗布する場合でも通常は、ポリシロキサンーポリビニルグラフト共重合体として製品である熱可塑性樹脂のフィルム又はシート1m²当たり0.01～0.2gとなるように塗布する。

【0028】

【実施例】

・試験区分1

下記各例の水性エマルジョンを調製し、該水性エマルジ

ョンの平均粒子径及び分散安定性を表1にまとめて示した。平均粒子径及び分散安定性は次のように測定又は評価したものである。

【0029】平均粒子径：各例で調製した水性エマルジョンを、動的光散乱法により、電気泳動光散乱光度計（ELS-800、大塚電子社製）を用いて測定した。

【0030】分散安定性：各例で調製した水性エマルジョンを、密栓したガラス製容器に入れて静置し、該容器の底部における沈降層の有無、該容器の上部における上澄層の有無を、下記の基準で観察評価した。

×；1日静置後に沈降層又は上澄層が認められたもの
△；2日～1週間の間に沈降層又は上澄層が認められたもの

○；1週間後～1ヶ月の間に沈降層又は上澄層が認められたもの

◎；1ヶ月後も沈降層及び上澄層が認められないもの

【0031】・実施例1

反応容器にイオン交換水1080gを仕込み、酢酸0.2gを添加して均一な溶液とした。これにメチルトリメトキシシラン1333g（9.78モル）、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン27g（0.11モル）及びγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン394g（1.67モル）を添加し、温度を30℃に保ちながら加水分解反応を行った。約30分間でシラノール化合物を含有する透明な反応液を得た。次に別の反応容器にイオン交換水475gとドデシルベンゼンスルホン酸50gをとり、よく溶かした後、温度を80～85℃にした。これに上記で得た反応液300gを約2時間かけて滴下した。15分間熟成後、徐冷し、室温になるまで1時間攪拌した。反応終了後、炭酸ナトリウム水溶液でPH7.0になるように調整し、非線状ポリオルガノシロキサンの水性エマルジョンを得た。この水性エマルジョン中に含まれる非線状ポリオルガノシロキサンの微粒子は平均粒子径が0.08μmであった。上記で得た水性エマルジョンに過硫酸カリウム1g及びイオン交換水163gを加え、窒素ガス雰囲気下に温度を70～75℃にし、スチレン47.2gを約1時間かけて滴下した。滴下終了後、約3時間その温度を保持し、重合を完結した。得られた水性エマルジョン中のポリシロキサンーポリビニルグラフト共重合体は球状の固体粒子であり、その平均粒子径は0.09μm、該水性エマルジョンの固形分濃度は20%、該水性エマルジョン中のポリシロキサンーポリビニルグラフト共重合体の濃度は15.2%であった。

【0032】・実施例2

オクタメチルシクロテトラシロキサン100g（0.34モル）を、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1gを溶解しておいたイオン交換水300gに加え、ホモミキサーにて10000rpmで予備攪拌した後、ホモジナイザーにて350kg/cm²の圧力で3回通すことによ

り乳化分散させた。これにイオン交換水780gを加え、蟻酸0.2gを添加混合し、20℃で30分間攪拌した。これを20℃で攪拌しつつ、メチルトリメトキシシラン1200g(8.8モル)、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン27g(0.11モル)及び γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン120g(0.51モル)を添加し、温度を30℃に保ちながら加水分解を行った。約30分間でシラノール化合物を含有する反応液を得た。次に別の反応容器にイオン交換水475gとラウリルジメチルヒドロキシエチルアンモニウムハイドロキシライド32.6gをとり、よく溶かした後、温度を80~85℃にした。これに上記で得た反応液300gを約2時間かけて滴下した。15分間熟成後、徐冷し、室温になるまで1時間攪拌した。反応終了後、弱塩酸水溶液でPH7.0になるように調製し、非線状ポリオルガノシロキサン

の水性エマルジョンを得た。この水性エマルジョン中に含まれる非線状ポリオルガノシロキサンの微粒子は平均粒子径が0.10 μ mの粒子であった。この水性エマルジョンに過硫酸カリウム1g及びイオン交換水1725gを加え、窒素ガス雰囲気下

に温度を70~75℃にし、エチルアクリレート132g及びメチルアクリレート57gの混合モノマーを約1時間かけて滴下した。滴下終了後、約3時間その温度を保持し、重合を完結した。得られた水性エマルジョン中のポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体は球状の固体粒子であり、その平均粒子径は0.14 μ m、該水性エマルジョンの固形分濃度は20%、該水性エマルジョン中のポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の濃度は18.8%であった。

【0033】・・実施例3

実施例1における γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン394gを γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン191g(0.81モル)とテトラエチルシリケート187g(0.90モル)に代えた他は実施例1と同様の操作を行った。得られた水性エマルジョン中のポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体はほぼ球状であり、その平均粒子径は0.05 μ m、該水性エマルジョンの固形分濃度は20%、該水性エマルジョン中のポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の濃度は15.2%であった。

【0034】・・実施例4

実施例1における γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン27gを γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン34.8g(0.15モル)に代えた他は実施例1と同様の操作を行った。得られた水性エマルジョン中のポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体は球状の固体粒子であり、その平均粒子径は0.08 μ m、該水性エマルジョンの固形分濃度は20%、該水性エマルジョン中のポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の濃度は16.3%であった。

【0035】・・実施例5

実施例1におけるメチルトリメトキシシラン1333gと γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン394gをメチルトリメトキシシラン1648g(12.1モル)に代え、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを27gから36g(0.15モル)に代え、ドデシルベンゼンスルホン酸を50gから80gに代え、スチレンを47.2gから62.5gに代えた他は実施例1と同様の操作を行った。得られた水性エマルジョン中のポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体は球状の固体粒子であり、その平均粒子径は0.20 μ m、該水性エマルジョンの固形分濃度は24%、該水性エマルジョン中のポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の濃度は16.6%であった。

【0036】・・実施例6

オクタメチルシクロテトラシロキサン97.7g(0.33モル)、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン4.6g(19.6ミリモル)、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン2.0g(8.1ミリモル)を混合し、これをドデシルベンゼンスルホン酸1.0gを溶解したイオン交換水300gに加え、ホモミキサーで分散した後、更にホモジナイザーで均一乳化して、シラノール化合物の水性エマルジョンを得た。次にフラスコにドデシルベンゼンスルホン酸31g、イオン交換水217gを仕込み、よく溶解した後、温度を80~85℃に昇温し、これに上記で得たシラノール化合物の水性エマルジョンを2時間かけて滴下した。滴下終了後、85℃で1時間熟成した。熟成終了後、室温まで冷却し、炭酸ナトリウムで中和して、縮重合を完結し、ポリオルガノシロキサンの水性エマルジョンを得た。最後に上記で得たポリオルガノシロキサンの水性エマルジョンにイオン交換水483g、過硫酸カリウム1.5gを溶解し、これをフラスコに移して、フラスコ内に窒素を流しながら70℃まで加温し、スチレン100gをゆっくり滴下した。滴下終了後、3時間熟成して、ポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の水性エマルジョンを得た。該水性エマルジョンに含まれるポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の平均粒子径は0.06 μ m、該水性エマルジョンの固形分濃度は19.1%、該水性エマルジョン中のポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の濃度は16.3%であった。

【0037】・・実施例7

オクタメチルシクロテトラシロキサン100.6g(0.34モル)、ヘキサメチルジシロキサン1.6g(0.01モル)、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン3.3g(13.3ミリモル)を混合し、これをドデシルベンゼンスルホン酸1.1gを溶解したイオン交換水315gに加え、ホモミキサーで分散した後、更にホモジナイザーで均一乳化して、シラノール化合物の水性エマルジョン421gを得た。次にシラノール

ル化合物の水性エマルジョンをフラスコに仕込み、80℃にて5時間、縮重合した後、16時間徐冷して、炭酸ナトリウム0.32g含有の飽和水溶液で中和し、濾過してポリオルガノシロキサンの水性エマルジョンを得た。最後に上記で得たポリオルガノシロキサンの水性エマルジョンをフラスコに仕込み、過硫酸カリウム1.6g、イオン交換水400gを加えて70℃に加熱した。フラスコ内を窒素置換後、スチレン45g(0.43モル)を2時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃に加熱して4時間熟成した。40℃まで徐冷し、濾過して、ポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の水性エマルジョンを得た。該水性エマルジョンに含まれるポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の平均粒子径は0.30μm、該水性エマルジョンの固形分濃度は16.9%、該水性エマルジョン中のポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の濃度は16.8%であった。

【0038】・・実施例8

オクタメチルシクロテトラシロキサン204.2g(0.69モル)、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン20.2g(0.085モル)、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン4.8g(19.3ミリモル)を混合し、これをドデシルベンゼンスルホン酸2.5gを溶解したイオン交換水750gに加え、ホモキサナーで分散した後、更にホモジナイザーで均一乳化して、シラノール化合物の水性エマルジョンを得た。次にフラスコにドデシルベンゼンスルホン酸77.5g、イオン交換水542.5gを仕込み、よく溶解した後、温度を80~85℃に昇温し、これに上記で得たシラノール化合物の水性エマルジョンを2時間かけて滴下した。滴下終了後、85℃で1時間熟成した。熟成終了後、室温まで冷却し、炭酸ナトリウムで中和して、縮重合を完結し、ポリオルガノシロキサンの水性エマルジョンを得た。最後に上記で得たポリオルガノシロキサンの水性エマルジョンにイオン交換水725g、過硫酸カリウム2.3gを溶解し、これをフラスコに移して、フラスコ内に窒素を流しながら70℃まで加温し、ビニルトリフルオロアセテート224.9g(1.61モル)をゆっくり滴下した。滴下終了後、3時間熟成して、ポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の水性エマルジョンを得た。該水性エマルジョンに含まれるポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の平均粒子径は0.26μm、該水性エマルジョンの固形分濃度は20.8%、該水性エマルジョン中のポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の濃度は17.5%であった。

【0039】・・実施例9

オクタメチルシクロテトラシロキサン97.7g(0.33モル)、ヘキサメチルジシロキサン1.8g(1.1ミリモル)、γ-メタクリロキシプロピルトリメ

トキシシラン6.4g(25.8ミリモル)、ドデシルベンゼンスルホン酸2.8gをイオン交換水234gに溶解し、実施例8の場合と同様にして、ポリオルガノシロキサンの水性エマルジョンを得た。そして上記で得たポリオルガノシロキサンの水性エマルジョン、過硫酸カリウム2.5g、イオン交換水967.5g、メチルメタクリレート50.0g及び4-フルオロスチレン25.0gを用い、実施例8の場合と同様にして、ポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の水性エマルジョンを得た。該水性エマルジョンに含まれるポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の平均粒子径は0.22μm、該水性エマルジョンの固形分濃度は13.1%、該水性エマルジョン中のポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の濃度は12.9%であった。

【0040】・・比較例1

反応容器にイオン交換水288gを仕込み、ドデシルベンゼンスルホン酸50gを添加して均一な溶液とし、温度を60℃に加熱した。これにメチルトリメトキシシラン170g(1.25モル)及びγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン2.8g(0.012モル)の混合液を3時間かけて滴下した。温度60℃で12時間攪拌を続け、炭酸ナトリウム水溶液で中和し、ポリオルガノシロキサンの水性エマルジョンを得た。該水性エマルジョンに含まれるポリオルガノシロキサンは全体として球状の固体粒子であり、その平均粒子径は0.90μmであったが、球状粒子の他に不定形粒子や凝集粒子がみられ、該水性エマルジョンの固形分濃度は27.2%、該水性エマルジョン中のポリオルガノシロキサンの濃度は16.8%であった。

【0041】・・比較例2

反応容器にイオン交換水300gを仕込み、ドデシルベンゼンスルホン酸1gを添加して均一な溶液とした。これにオクタメチルシクロテトラシロキサン98.9g(0.35モル)及びγ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン4.2g(0.019モル)を投入し、回転攪拌翼で予備分散した後、ホモジナイザーで乳化液とした。この乳化液を反応容器に移し、攪拌しながら昇温して、温度80~85℃で7時間加水分解と縮重合を行い、室温まで冷却した後、炭酸水素ナトリウム水溶液で中和し、ポリオルガノシロキサンの水性エマルジョンを得た。該水性エマルジョン中に含まれるポリオルガノシロキサンの平均粒子径は5μm以上であって、100μm以上の粗大粒子が認められ、該水性エマルジョンの固形分濃度は25.5%、該水性エマルジョン中のポリオルガノシロキサンの濃度は25.2%であった。

【0042】・・比較例3

片末端をメタクリロイルオキシプロピル基で変性したポリジメチルシロキサン(平均分子量5000)100gをキシレン500gに溶解し、アゾビスイソブチルニトリル0.2gと共にフラスコに仕込み、70℃に加熱し

た。フラスコ内を窒素置換した後、メチルメタクリレート100gを2時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃で4時間熟成した。熟成終了後、徐冷し、過剰のメタノールで再沈して、濾過した。濾過した固形分を乾燥した固体100gを、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム50gを溶解したイオン交換水850gに加え、ホモジナイザーで乳化して、水性エマルジョンを得た。

【0043】・比較例4

直鎖のポリジメチルシロキサン（平均分子量10000）15g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2gをイオン交換水88gに溶解し、ホモジナイザーで乳化して、水性エマルジョンを得た。

【0044】・比較例5

反応容器にイオン交換水2000gを仕込み、ドデシルベンゼンスルホン酸4gを添加して均一な溶液とした。これにオクタメチルシクロテトラシロキサン395.6g（1.4モル）及びγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1.4g（5.6ミリモル）を投入し、回転攪拌翼で予備分散した後、ホモジナイザーで乳化液とした。この乳化液を反応容器に移し、攪拌しながら昇温して、温度80～85℃で7時間加水分解と縮重合を行い、室温まで冷却した後、炭酸水素ナトリウム水溶液で中和し、ポリオルガノシロキサンの水性エマルジョンを得た。上記で得たポリオルガノシロキサンの水性エマルジョンに過硫酸カリウム2gを加えて20分間攪拌し、窒素ガスを流しながら65～70℃にてスチレン100gを30分間かけて滴下した後、65～70℃で4時間保持して重合を完結した。得られた水性エマルジョン中に含まれるポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の平均粒子径は5μm以上、該水性エマルジョンの固形分濃度は20%、該水性エマルジョン中のポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の濃度は19.9%であった。

【0045】

【表1】

区 分	平均粒子径(μm)	分散安定性
実施例1	0.09	◎
2	0.14	○
3	0.05	◎
4	0.08	◎
5	0.20	○
6	0.06	◎
7	0.30	○
8	0.26	○
9	0.22	○
比較例1	0.90	×
2	>5.00	×
3	1.10	×
4	0.78	×
5	>5.00	×

【0046】・試験区分2

25℃のオルソクロロフェノール中で測定した極限粘度が0.62の、無機質フィラーをまったく含まないポリエチレンテレフタレート、エクストルーダーで口金から押し出し、これを40℃に冷却したドラム上で静電印加を行いながら厚さ152μmの押し出しフィルムとし、続いて93℃に加熱した金属ロール上で長手方向へ3.6倍に延伸して、一軸延伸フィルムを得た。次に上記一軸延伸フィルムがテンターに至る直前の位置で、該一軸延伸フィルムの片面上に、試験区分1で調製した水性エマルジョンを3本のロールから成るコーターヘッドから均一塗布した。この際の塗布量は上記一軸延伸フィルム1m²当り約2.3gとした（該塗布量は、下記二軸延伸フィルムでは1m²当り約0.0129gに相当する）。最後に片面塗布した一軸延伸フィルムをテンター内に導き、101℃で横方向へ3.5倍に延伸し、更に225℃で6.3秒間熱固定して、二軸延伸フィルムを得た（片面塗布後のフィルムが加熱を受けた時間は合計で11秒間である）。該二軸延伸フィルムは9.8kgのテンションでしわが発生することなく巻き取ることができた。また該二軸延伸フィルムを1/2インチ幅にマイクロスリットし、500mg巻きのテープ52本を製造したが、この間、そのマイクロスリット化は何の問題もなく良好に行なうことができた。試験区分1で調製した水性エマルジョンの塗布性、二軸延伸フィルムについての外観、水滴接触角、摩擦係数及び離型性を表2にまとめて示した。これらは次のように測定又は評価したものである。

【0047】塗布性：一軸延伸フィルムの片面上に水性エマルジョンを塗布したときの該水性エマルジョンの濡れ状態及び二軸延伸フィルムに形成されている塗膜の均一性を肉眼観察し、下記の基準で評価した。

○；斑がまったく認められない

△：わずかに斑が認められる

×：著しく斑が認められる

【0048】フィルムの外観：二軸延伸フィルムの透明性を肉眼観察し、下記の基準で評価した。

○：全面が無処理フィルムと同等の透明性を有する

△：1部に透明性の劣る部分が認められる

×：全面が不透明である

【0049】水滴接触角：二軸延伸フィルムに23℃×65%RHの雰囲気下で水滴を落とし、ゴニオメーター（東京大学生産技術研究所製）でその接触角を測定した。

【0050】摩擦係数：二軸延伸フィルムを23℃×65%RHの雰囲気中で調湿し、同条件下で梨地表面のステンレス板に対する摩擦係数（ μd ）を摩擦係数測定機（東洋精機社製のTR型、荷重200g、速度300mm/分）で測定した。

【0051】離型性：二軸延伸フィルムの塗膜面に粘着テープを貼合わせ、20mm幅に切り出し、引張り試験機で180°剥離力を測定した。

【0052】

【表2】

区	水性エマルジョン	布性	フィルム外観	水滴接触角 (度)	摩擦係数	離型性 (g/20mm)
評価例1	実施例1	○	○	110	0.12	4
2	2	○	○	115	0.11	7
3	3	○	○	113	0.15	5
4	4	○	○	120	0.09	25
5	5	○	○	118	0.17	10
6	6	○	○	116	0.16	8
7	7	○	○	105	0.10	9
8	8	○	○	122	0.09	5
9	9	○	○	125	0.10	2
10	ブランク	—	—	72	0.44	710
11	比較例1	×	×	90	0.35	350
12	2	×	×	85	0.40	400
13	3	×	×	85	0.30	300
14	4	×	×	98	0.40	250
15	5	×	×	83	0.31	290

【0053】

【発明の効果】既に明らかなように、以上説明した本発明には、熱可塑性樹脂フィルム等の担体素材に、特別な

装置を必要とすることなく、経済的に、また毒性も無く、高度の平滑性、撥水撥油性、離型性、耐汚染性等の表面特性を付与することができるという効果がある。

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-209149

(43)公開日 平成 5 年(1993) 8 月20日

(51)IntCl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 151/08	P G X	7142-4 J		
5/02				
183/10	P M S	8319-4 J		
// C 0 8 F 283/12	M Q V	7142-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全 10 頁)

(21)出願番号	特願平4-309509	(71)出願人	000210654 竹本油脂株式会社 愛知県蒲郡市港町 2 番 5 号
(22)出願日	平成 4 年(1992)10月23日	(72)発明者	野田 一平 愛知県岡崎市土井町西善導36番地の 3
(31)優先権主張番号	特願平3-321316	(72)発明者	石川 正己 愛知県幡豆郡吉良町大字吉田字宮前40番地 51
(32)優先日	平 3 (1991)11月 7 日	(74)代理人	弁理士 入山 宏正
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 塗布用組成物

(57)【要約】

【目的】本発明は、熱可塑性樹脂フィルム等の担体素材に、特別な装置を必要とすることなく、経済的に、また毒性も無く、高度の平滑性、撥水撥油性、離型性、耐汚染性等の表面特性を付与することができる、塗布用組成物を提供するものである。

【構成】本発明は、ポリオルガノシロキサンにビニル単量体をグラフト化又はグラフト重合若しくはグラフト共重合した特定構造のポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の水性エマルジョンから成ることを特徴としている。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の式 1 で示されるシロキサン単位及び下記の式 2 で示されるシロキサン単位から選ばれる 1 種又は 2 種以上のシロキサン単位 (A) と、下記の式 3 で示されるシロキサン単位、下記の式 4 で示されるシロキサン単位及び下記の式 5 で示されるシロキサン単位から選ばれる 1 種又は 2 種以上のシロキサン単位 (B) とを主構成単位とし、シロキサン単位 (A) / シロキサン単位 (B) = 99 / 1 ~ 0 / 100 (モル比) の割合で含み、且つ式 2 で示されるシロキサン単位及び / 又は式 5 で示されるシロキサン単位をこれらの合計量として全シロキサン単位の 0.5 モル % 以上含むポリシロキサンーポリビニルグラフト共重合体の水性エマルジョンから成ることを特徴とする塗布用組成物。

【式 1】



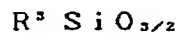
【式 2】



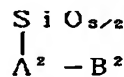
【式 3】



【式 4】



【式 5】



【式 1 ~ 式 5 において、

$R^1 \sim R^3$: ケイ素原子に直接結合した炭素原子を有する、同時に同一又は異なる、非置換又は置換のラジカル重合性をもたない炭化水素基。

A^1 : ケイ素原子に直接結合した炭素原子を有し且つ B^1 と連結した 2 価の有機基。

A^2 : ケイ素原子に直接結合した炭素原子を有し且つ B^2 と連結した 2 価の有機基。

B^1 、 B^2 : ビニル単量体ブロック又はビニル重合体ブロック。]

【請求項 2】 式 2 の B^1 及び式 5 の B^2 が、芳香族ビニル単量体及びアルキル (メタ) アクリレートから選ばれる 1 種又は 2 種以上のビニル単量体を含有するビニル単量体をグラフト重合して得られるビニル重合体ブロックである請求項 1 記載の塗布用組成物。

【請求項 3】 式 2 の B^1 及び式 5 の B^2 が、それぞれフッ素置換基を有する、芳香族ビニル単量体、カルボン酸ビニル及びアルキル (メタ) アクリレートから選ばれる 1 種又は 2 種以上のビニル単量体を 2 重量 % 以上含有するビニル単量体をグラフト重合して得られるビニル重合体ブロックである請求項 1 記載の塗布用組成物。

【請求項 4】 シロキサン単位 (A) とシロキサン単位

(B) とを、シロキサン単位 (A) / シロキサン単位 (B) = 99 / 1 ~ 80 / 20 (モル比) の割合で含む請求項 1、2 又は 3 記載の塗布用組成物。

【請求項 5】 水性エマルジョンに含まれるポリシロキサンーポリビニルグラフト共重合体の粒子の平均粒子径が 0.01 ~ 0.5 μm である請求項 1、2、3 又は 4 記載の塗布用組成物。

【請求項 6】 ポリエステル、ナイロン及びポリプロピレンから選ばれる熱可塑性樹脂のフィルム又はシートに適用するものである請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の塗布用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は塗布用組成物に関する。磁気記録媒体、包装材料、電気・電子関連材料、製版材料、印刷材料、写真フィルム材料、熱転写記録媒体、感熱孔版原紙等に用いられる熱可塑性樹脂フィルム等の担体素材は、平滑性、撥水撥油性、離型性、耐汚染性等の表面特性を具備するものであることが要請される。本発明は、かかる要請に応える、特に熱転写記録媒体や感熱孔版原紙に用いられる熱可塑性樹脂フィルムに対して上記表面特性を付与するのに好適な、水性エマルジョン型の塗布用組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、担体素材に上記のような表面特性を付与する手段として、1) 重合性単量体含有組成物を塗布し、これに放射線、プラズマ等を照射する手段、2) オリゴマー、シラン等のカップリング剤を塗布する手段、3) 有機溶剤型塗料にシリコン系グラフト共重合体を添加した組成物を塗布する手段 (特開昭 58-154766、特開昭 58-164656)、4) エマルジョン型塗料にフッ素系グラフト共重合体、シリコン系グラフト共重合体を添加した組成物を塗布する手段 (特開昭 60-243167)、等がある。

【0003】 ところが、1) の従来手段には、a) 特別な装置が必要であり、非経済的である、2) の従来手段には、b) 付与した表面特性に劣る、3) の従来手段には、c) 毒性が強く、また付与した表面特性に劣る、4) の従来手段には、d) 塗布する組成物が不均質のため、付与した表面特性に劣る、という欠点がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明が解決しようとする課題は、1) ~ 4) の従来手段における a) ~ d) の欠点である。

【0005】

【課題を解決するための手段】 しかして本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意研究した結果、ポリオルガノシロキサンにビニル単量体をグラフト化又はグラフト重合した特定構造のグラフト共重合体の水性エマルジョンから成る塗布用組成物が正しく好適であることを見出

50

した。

【0006】すなわち本発明は、下記の式1で示されるシロキサン単位及び下記の式2で示されるシロキサン単位から選ばれる1種又は2種以上のシロキサン単位

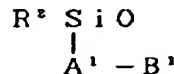
(A)と、下記の式3で示されるシロキサン単位、下記の式4で示されるシロキサン単位及び下記の式5で示されるシロキサン単位から選ばれる1種又は2種以上のシロキサン単位(B)とを主構成単位とし、シロキサン単位(A)/シロキサン単位(B)=99/1~0/100(モル比)の割合で含み、且つ式2で示されるシロキサン単位及び/又は式5で示されるシロキサン単位をこれらの合計量として全シロキサン単位の0.5モル%以上含むポリシロキサンーポリビニルグラフト共重合体の水性エマルジョンから成ることを特徴とする塗布用組成物に係る。

【0007】

【式1】



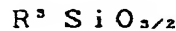
【式2】



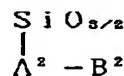
【式3】



【式4】



【式5】



【0008】【式1~式5において、

$R^1 \sim R^3$ ：ケイ素原子に直接結合した炭素原子を有する、同時に同一又は異なる、非置換又は置換のラジカル重合性をもたない炭化水素基。

A^1 ：ケイ素原子に直接結合した炭素原子を有し且つ B^1 と連結した2価の有機基。

A^2 ：ケイ素原子に直接結合した炭素原子を有し且つ B^2 と連結した2価の有機基。

B^1 、 B^2 ：ビニル単量体ブロック又はビニル重合体ブロック。]

【0009】本発明において、ポリシロキサンーポリビニルグラフト共重合は、それぞれビニル単量体ブロック又はビニル重合体ブロックを有する、式2で示されるシロキサン単位及び/又は式5で示されるシロキサン単位を含むポリオルガノシロキサンである。かかるポリシロキサンーポリビニルグラフト共重合体には、前記のシロキサン単位(A)及びシロキサン単位(B)の双方を主構成単位とするものと、シロキサン単位(B)だけを主構成単位とするものとが包含される。

【0010】シロキサン単位(A)及びシロキサン単位

(B)の双方を主構成単位とするポリシロキサンーポリビニルグラフト共重合体は、シロキサン単位(A)及びシロキサン単位(B)の総和100モル%中でシロキサン単位(A)を99モル%以下、またシロキサン単位

(B)を1モル%以上含むものであるが、シロキサン単位(A)/シロキサン単位(B)=99/1~80/20(モル比)の割合で含むものが好ましい。シロキサン単位(A)及びシロキサン単位(B)の双方を主構成単位とするポリシロキサンーポリビニルグラフト共重合体は式2で示されるシロキサン単位及び/又は式5で示されるシロキサン単位をこれらの合計量として全シロキサン単位の0.5モル%以上含むものであり、シロキサン単位(B)だけを主構成単位とするポリシロキサンーポリビニルグラフト共重合体は式5で示されるシロキサン単位を全シロキサン単位の0.5モル%以上含むものである。

【0011】式1、式2及び式4において、 $R^1 \sim R^3$ はケイ素原子に直接結合した炭素原子を有する、非置換又は置換の、ラジカル重合性をもたない炭化水素基であ

る。これらのうちで非置換炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基等が挙げられるが、なかでもメチル基、エチル基、ブチル基等の炭素数1~4のアルキル基又はフェニル基が有利に選択される。また置換炭化水素基としては、置換基としてハロゲン、エポキシ基、シアノ基、ウレイド基等を有する置換炭化水素基が挙げられるが、なかでも γ -グリシドキシプロピル基、 β -

(3,4-エポキシ)シクロヘキシルエチル基、 γ -クロロプロピル基、トリフルオロプロピル基等が有利に選択される。これらの非置換炭化水素基と置換炭化水素基とは任意の比率にすることができる。

【0012】式2及び式5において、 A^1 及び A^2 はケイ素原子に直接結合した炭素原子を有し、且つ A^1 はB

1 と、また A^2 は B^2 と連結した2価の有機基である。 A^1 及び A^2 はポリオルガノシロキサンにビニル単量体ブロック又はビニル重合体ブロックを連結する基として重要である。かかる A^1 及び A^2 としては、エチレン基、プロピレン基、3-オキソ-4-オキサー-1,7-ヘプタンジイル基、2-メチル-3-オキソ-4-オキサー-1,7-ヘプタンジイル基、トリメチレンチオキシ基等が挙げられる。

【0013】式2及び式5において、 B^1 及び B^2 はビニル単量体をグラフト化して得られるビニル単量体ブロック又はビニル単量体をグラフト重合若しくはグラフト共重合して得られるビニル重合体ブロックである。かかる B^1 及び B^2 には、フッ素置換基を有しないビニル単量体をグラフト化して得られるビニル単量体ブロック又はフッ素置換基を有しないビニル単量体をグラフト重合若しくはグラフト共重合して得られるビニル重合体ブロックの他に、フッ素置換基を有するビニル単量体をグラフト

化して得られるビニル単量体ブロック又はフッ素置換基を有するビニル単量体を含有するビニル単量体をグラフト重合若しくはグラフト共重合して得られるビニル重合体ブロックが包含される。そしてここに、フッ素置換基を有するビニル単量体を含有するビニル単量体をグラフト重合若しくはグラフト共重合して得られるビニル重合体ブロックには、フッ素置換基を有するビニル単量体をグラフト重合若しくはグラフト共重合して得られるビニル重合体ブロックの他に、フッ素置換基を有するビニル単量体とフッ素置換基を有しないビニル単量体とをグラフト共重合して得られるビニル重合体ブロックが包含される（以下、これらを単にビニル単量体ブロック又はビニル重合体ブロックという）。

【0014】上記のフッ素置換基を有しないビニル単量体としては、1) メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート等のアルキルメタクリレート類、2) メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアルキルアクリレート類、3) スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体、4) ビニルベンゾエート、酢酸ビニル等のビニルエステル類、5) スチレンスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム、ビニルスルホン酸ナトリウム、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、アクリル酸、メタクリル酸等のイオン性基を有するビニル単量体、6) アクリルアミド、ポリエチレングリコールメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等の水溶性ビニル単量体、7) グリシジルメタクリレート、無水マレイン酸等の反応性基を有するビニル単量体、等が挙げられるが、なかでも芳香族ビニル単量体、アルキル（メタ）アクリレート、アクリロニトリルから選ばれる1種又は2種以上を90重量%以上含有するもの、特にスチレン、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレートが好ましい。

【0015】また上記のフッ素置換基を有するビニル単量体としては、1) 1H, 1H, 11H-エイコサフルオロウンデシルアクリレート、1H, 1H-ヘプタフルオロブチルアクリレート、ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチルアクリレート、1H, 1H-ペンタデカフルオロオクチルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート等のフルオロアルキルアクリレート類、2) 1H, 1H, 11H-エイコサフルオロウンデシルメタクリレート、1H, 1H-ヘプタフルオロブチルメタクリレート、ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチルメタクリレート、1H, 1H-ペンタデカフルオロオクチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ

プロピルメタクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート等のフルオロアルキルメタクリレート類、3) 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル-2-（トリフルオロメチル）プロペノエート、2, 2, 2-トリフルオロエチル-2-（トリフルオロメチル）プロペノエート等の α -フルオロアルキルアクリル酸エステル類、4) 1-（トリフルオロメチル）ビニルアセテート等の α -フルオロアルキルビニルカルボン酸エステル類、5) ビニルトリフルオロアセテート等のフルオロカルボン酸ビニルエステル類、6) 3-フルオロスチレン、4-フルオロスチレン等のフルオロ置換スチレン類、7) α -トリフルオロメチルスチレン等の α -フルオロアルキルスチレン類、等が挙げられるが、なかでもビニル基の近傍にフッ素置換基やフルオロアルキル基を有しないものが好ましい。フッ素の電子吸収性やフルオロアルキル基による立体効果の影響が少なく、グラフト重合性若しくはグラフト共重合性に優れているからである。ビニル単量体としてフッ素置換基を有しないビニル単量体とフッ素置換基を有するビニル単量体とを用いる場合には、それぞれフッ素置換基を有する、芳香族ビニル単量体、カルボン酸ビニル、アルキル（メタ）アクリレートから選ばれる1種又は2種以上を2重量%以上含有するものが好ましい。

【0016】本発明において、ポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体は、以上説明したようなシロキサン単位（A）及びシロキサン単位（B）の双方を主構成単位とするもの、又はシロキサン単位（B）だけを主構成単位とするものであるが、本発明は該ポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体における主構成単位以外の構成単位である末端基の種類を特に限定するものではない。かかる末端基としては、水素、ヒドロキシル基、トリメチルシリル基等が挙げられるが、なかでもトリメチルシリル基が好ましい。

【0017】次に本発明におけるポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の水性エマルジョンの製造方法について説明する。まず加水分解によってシラノール基を形成し得る化合物（以下、シラノール基形成性化合物という）を水系媒体中で酸又はアルカリ等の加水分解触媒存在下に加水分解してシラノール化合物を生成させる。次いでシラノール化合物を無機酸又は有機酸等の縮重合触媒の存在下に縮重合してポリオルガノシロキサンの水性エマルジョンを生成させる。該水性エマルジョンの平均粒子径をより小さくしてより安定な水性エマルジョンを生成させるために、シラノール基形成性化合物の加水分解反応系やシラノール化合物の縮重合反応系に適宜界面活性剤を用いることができる。最後にポリオルガノシロキサンの水性エマルジョンにビニル単量体及びラジカル重合触媒を加えてグラフト化又はグラフト重合若しくはグラフト共重合を行ない、ポリオルガノシロキサ

ンにビニル単量体ブロック又はビニル重合体ブロックを導入する。かくして所望するポリシロキサンーポリビニルグラフト共重合体の水性エマルジョンを得る。

【0018】上記の製造方法において、シラノール基形成性化合物としては、各種のアルコキシシラン、クロルシラン、ハイドロジェンシラン、アシロキシシラン、シクロシロキサン化合物等が挙げられる。本発明においては、加水分解によって2~4個のシラノール基が形成されるようなシラノール基形成性化合物を主に用いるが、シラノール基が形成されたシラノール化合物の縮重合度を調整し、また末端基を導入する目的で、加水分解によって1個のシラノール基が形成されるようなシラノール基形成性化合物を全シラノール基形成性化合物に対して4モル%以下の範囲で用いることができる。また本発明においては、前述したようにポリオルガノシロキサンにビニル単量体ブロック又はビニル重合体ブロックを導入するために、シラノール基形成性化合物として、分子中にラジカル重合性基又はチオール基等の官能基を有するシラノール基形成性化合物を用いる。かかる官能基を有するシラノール基形成性化合物の比率は全シラノール基形成性化合物に対して7.5モル%以下とする。

【0019】4個のシラノール基が形成されるシラノール基形成性化合物としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラクロルシラン等が挙げられる。また3個のシラノール基が形成されるシラノール基形成性化合物としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリス(ジメチルアミノ)シラン、メチルトリクロルシラン、フェニルトリクロルシラン、メチルジクロルメトキシシラン、メチルジクロルハイドロジェンシラン、メチルシラントリオール、メチルジクロルシラノール、メチルクロルシランジオール等が挙げられる。

【0020】2個のシラノール基が形成されるシラノール基形成性化合物としては、1)ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、ジメチルジハイドロジェンシラン、ジメチルクロルシラノール等のシラン化合物、2)オクタメチルシクロテトラシロキサン等のシクロシロキサン化合物が挙げられる。また1個のシラノール基が形成されるシラノール基形成性化合物としては、1)トリメチルメトキシシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルハイドロジェンシラン等のシラン化合物、2)ヘキサメチルジシロキサン等のシロキサン化合物が挙げられる。

【0021】官能基を有するシラノール基形成性化合物としては、1)メタクリロイルオキシプロピル・トリメトキシシラン、ビニル・トリメトキシシラン、アリール・トリメトキシシラン、メルカプトプロピル・トリメトキシシラン等の3個のシラノール基が形成される化合物、2)メタクリロイルオキシプロピル・メチル・ジメ

トキシシラン、ビニル・メチル・ジメトキシシラン、アリール・メチル・ジメトキシシラン、メルカプトプロピル・メチル・ジメトキシシラン等の2個のシラノール基が形成されるシラン化合物、3)メタクリロイルオキシプロピル・ジメチル・メトキシシラン、ビニル・ジメチル・メトキシシラン、アリール・ジメチル・メトキシシラン、メルカプトプロピル・ジメチル・メトキシシラン等の1個のシラノール基が形成されるシラン化合物が挙げられる。

【0022】シラノール基形成性化合物としては、グリシジル基、ウレイド基、アミノ基等の極性基で置換された炭化水素基を有するシラノール基形成性化合物を任意の割合で用いることができる。かかる置換炭化水素基を有するシラノール基形成性化合物を全シラノール基形成性化合物に対して5~30モル%の範囲で用いるものは、得られる水性エマルジョンの平均粒子径をより小さくし、その安定性をより向上する上で好ましい。置換炭化水素基を有するシラノール基形成性化合物としては、1)γ-グリシドキシプロピル・トリメトキシシラン、γ-ウレイドプロピル・トリメトキシシラン、N,N-ジメチルアミノプロピル・トリメトキシシラン等の3個のシラノール基が形成されるシラン化合物、2)γ-グリシドキシプロピル・メチル・ジメトキシシラン、γ-ウレイドプロピル・メチル・ジメトキシシラン、N,N-ジメチルアミノプロピル・メチル・ジメトキシシラン等の2個のシラノール基が形成されるシラン化合物、3)γ-グリシドキシプロピル・ジメチル・メトキシシラン、γ-ウレイドプロピル・ジメチル・メトキシシラン、N,N-ジメチルアミノプロピル・ジメチル・メトキシシラン等の1個のシラノール基が形成されるシラン化合物が挙げられる。

【0023】本発明におけるポリシロキサンーポリビニルグラフト共重合体の水性エマルジョンを製造するには、前述したように、シラノール基形成性化合物を水系媒体中で加水分解し、生成したシラノール化合物を縮重合してポリオルガノシロキサンの水性エマルジョンを得るが、ここで用いる水系媒体は、水を30重量%以上、好ましくは90重量%以上含有する均一溶媒である。水以外に併用できる溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、テトラヒドロフラン等の水溶性溶媒が挙げられる。

【0024】ポリオルガノシロキサンにビニル単量体ブロック又はビニル重合体ブロックを導入するグラフト化又はグラフト重合若しくはグラフト共重合は、ポリオルガノシロキサンの水性エマルジョンにラジカル重合触媒及びビニル単量体を加え、不活性ガス雰囲気下で攪拌することによって行なう。この際の反応は室温~用いたビニル単量体の沸点の温度範囲で実施できる。グラフト化又はグラフト重合若しくはグラフト共重合に際し、ポリオルガノシロキサン中に含まれるラジカル重合性の炭素

一炭素二重結合やチオール基を介してビニル単量体が結合する場合には、その相対的使用量に応じて、該ビニル単量体がグラフト化又はグラフト重合若しくはグラフト共重合したポリシロキサンーポリビニルグラフト共重合体の水性エマルジョンが得られる。

【0025】本発明において、ポリオルガノシロキサン部分／グラフト化したビニル単量体部分又はグラフト重合若しくはグラフト共重合したビニル重合体部分の割合は、物性面からみて、99／1～22／78（重量比）とするのが好ましい。またポリシロキサンーポリビニルグラフト共重合体の水性エマルジョンから成る塗布用組成物により優れた性能を発揮させるためには、該水性エマルジョンに含まれる粒子はその平均粒子径が0.01～0.5μmのものが好ましく、0.02～0.3μmのものが更に好ましい。

【0026】水性エマルジョンに含まれるポリシロキサンーポリビニルグラフト共重合体の濃度は限定されないが、5～50重量%のものが製造上及び安定性の上から有利である。かかる水性エマルジョンを塗布用組成物として具体的に使用するに際しては、該水性エマルジョンを適宜の濃度となるように水で希釈し、ローラータッチ法、スプレー法等の公知の方法によって各種のフィルムやシート等の担体素材に塗布する。

【0027】本発明の塗布用組成物を適用する担体素材としてはポリエステル、ナイロン及びポリプロピレンから選ばれる熱可塑性樹脂のフィルム又はシートが好ましく、ポリエステルのフィルム又はシートが特に好ましい。この場合において、ポリエステルのフィルム又はシートに、平滑性、撥水撥油性、密着防止性、離型性、耐汚染性等の表面特性をより高度に付与できる。本発明の塗布用組成物を上記のような熱可塑性樹脂のフィルム又はシートに塗布するに際しては、該塗布用組成物である水性エマルジョンをこれに含まれるポリシロキサンーポリビニルグラフト共重合体の濃度が通常は0.1～10重量%、好ましくは1～5重量%となるように水で希釈した後、ローラータッチ法、スプレー法等の公知の方法によって塗布する。塗布する工程は、熱可塑性樹脂のフィルム又はシートの製造工程において、これらの熔融押出し直後における延伸配向前の工程、一軸延伸配向後における二軸延伸配向前の工程、又は二軸延伸配向後の工程のいずれでもよいが、一軸延伸配向後における二軸延伸配向前の工程が好ましく、いずれの工程で塗布する場合でも通常は、ポリシロキサンーポリビニルグラフト共重合体として製品である熱可塑性樹脂のフィルム又はシート1m²当たり0.01～0.2gとなるように塗布する。

【0028】

【実施例】

・試験区分1

下記各例の水性エマルジョンを調製し、該水性エマルジ

ョンの平均粒子径及び分散安定性を表1にまとめて示した。平均粒子径及び分散安定性は次のように測定又は評価したものである。

【0029】平均粒子径：各例で調製した水性エマルジョンを、動的光散乱法により、電気泳動光散乱光度計（ELS-800、大塚電子社製）を用いて測定した。

【0030】分散安定性：各例で調製した水性エマルジョンを、密栓したガラス製容器に入れて静置し、該容器の底部における沈降層の有無、該容器の上部における上澄層の有無を、下記の基準で観察評価した。

×；1日静置後に沈降層又は上澄層が認められたもの
△；2日～1週間の間に沈降層又は上澄層が認められたもの

○；1週間後～1ヶ月の間に沈降層又は上澄層が認められたもの

◎；1ヶ月後も沈降層及び上澄層が認められないもの

【0031】・・実施例1

反応容器にイオン交換水1080gを仕込み、酢酸0.2gを添加して均一な溶液とした。これにメチルトリメトキシシラン1333g（9.78モル）、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン27g（0.11モル）及びγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン394g（1.67モル）を添加し、温度を30℃に保ちながら加水分解反応を行った。約30分間でシラノール化合物を含有する透明な反応液を得た。次に別の反応容器にイオン交換水475gとドデシルベンゼンスルホン酸50gをとり、よく溶かした後、温度を80～85℃にした。これに上記で得た反応液300gを約2時間かけて滴下した。15分間熟成後、徐冷し、室温になるまで1時間攪拌した。反応終了後、炭酸ナトリウム水溶液でPH7.0になるように調整し、非線状ポリオルガノシロキサンの水性エマルジョンを得た。この水性エマルジョン中に含まれる非線状ポリオルガノシロキサンの微粒子は平均粒子径が0.08μmであった。上記で得た水性エマルジョンに過硫酸カリウム1g及びイオン交換水163gを加え、窒素ガス雰囲気下に温度を70～75℃にし、スチレン47.2gを約1時間かけて滴下した。滴下終了後、約3時間その温度を保持し、重合を完結した。得られた水性エマルジョン中のポリシロキサンーポリビニルグラフト共重合体は球状の固体粒子であり、その平均粒子径は0.09μm、該水性エマルジョンの固形分濃度は20%、該水性エマルジョン中のポリシロキサンーポリビニルグラフト共重合体の濃度は15.2%であった。

【0032】・・実施例2

オクタメチルシクロテトラシロキサン100g（0.34モル）を、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1gを溶解しておいたイオン交換水300gに加え、ホモミキサーにて10000rpmで予備攪拌した後、ホモジナイザーにて350kg/cm²の圧力で3回通すことによ

り乳化分散させた。これにイオン交換水780gを加え、蟻酸0.2gを添加混合し、20℃で30分間攪拌した。これを20℃で攪拌しつつ、メチルトリメトキシシラン1200g(8.8モル)、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン27g(0.11モル)及び γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン120g(0.51モル)を添加し、温度を30℃に保ちながら加水分解を行った。約30分間でシラノール化合物を含有する反応液を得た。次に別の反応容器にイオン交換水475gとラウリルジメチルヒドロキシエチルアンモニウムハイドロキシライド32.6gをとり、よく溶かした後、温度を80~85℃にした。これに上記で得た反応液300gを約2時間かけて滴下した。15分間熟成後、徐冷し、室温になるまで1時間攪拌した。反応終了後、弱塩酸水溶液でPH7.0になるように調製し、非線状ポリオルガノシロキサンの水性エマルジョンを得た。この水性エマルジョン中に含まれる非線状ポリオルガノシロキサンの微粒子は平均粒子径が0.10 μ mの粒子であった。この水性エマルジョンに過硫酸カリウム1g及びイオン交換水1725gを加え、窒素ガス雰囲気下で温度を70~75℃にし、エチルアクリレート132g及びメチルアクリレート57gの混合モノマーを約1時間かけて滴下した。滴下終了後、約3時間その温度を保持し、重合を完結した。得られた水性エマルジョン中のポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体は球状の固体粒子であり、その平均粒子径は0.14 μ m、該水性エマルジョンの固形分濃度は20%、該水性エマルジョン中のポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の濃度は18.8%であった。

【0033】・・実施例3

実施例1における γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン394gを γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン191g(0.81モル)とテトラエチルシリケート187g(0.90モル)に代えた他は実施例1と同様の操作を行った。得られた水性エマルジョン中のポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体はほぼ球状であり、その平均粒子径は0.05 μ m、該水性エマルジョンの固形分濃度は20%、該水性エマルジョン中のポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の濃度は15.2%であった。

【0034】・・実施例4

実施例1における γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン27gを γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン34.8g(0.15モル)に代えた他は実施例1と同様の操作を行った。得られた水性エマルジョン中のポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体は球状の固体粒子であり、その平均粒子径は0.08 μ m、該水性エマルジョンの固形分濃度は20%、該水性エマルジョン中のポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の濃度は16.3%であった。

【0035】・・実施例5

実施例1におけるメチルトリメトキシシラン1333gと γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン394gをメチルトリメトキシシラン1648g(12.1モル)に代え、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを27gから36g(0.15モル)に代え、ドデシルベンゼンスルホン酸を50gから80gに代え、スチレンを47.2gから62.5gに代えた他は実施例1と同様の操作を行った。得られた水性エマルジョン中のポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体は球状の固体粒子であり、その平均粒子径は0.20 μ m、該水性エマルジョンの固形分濃度は24%、該水性エマルジョン中のポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の濃度は16.6%であった。

【0036】・・実施例6

オクタメチルシクロテトラシロキサン97.7g(0.33モル)、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン4.6g(19.6ミリモル)、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン2.0g(8.1ミリモル)を混合し、これをドデシルベンゼンスルホン酸1.0gを溶解したイオン交換水300gに加え、ホモミキサーで分散した後、更にホモジナイザーで均一乳化して、シラノール化合物の水性エマルジョンを得た。次にフラスコにドデシルベンゼンスルホン酸31g、イオン交換水217gを仕込み、よく溶解した後、温度を80~85℃に昇温し、これに上記で得たシラノール化合物の水性エマルジョンを2時間かけて滴下した。滴下終了後、85℃で1時間熟成した。熟成終了後、室温まで冷却し、炭酸ナトリウムで中和して、縮重合を完結し、ポリオルガノシロキサンの水性エマルジョンを得た。最後に上記で得たポリオルガノシロキサンの水性エマルジョンにイオン交換水483g、過硫酸カリウム1.5gを溶解し、これをフラスコに移して、フラスコ内に窒素を流しながら70℃まで加温し、スチレン100gをゆっくり滴下した。滴下終了後、3時間熟成して、ポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の水性エマルジョンを得た。該水性エマルジョンに含まれるポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の平均粒子径は0.06 μ m、該水性エマルジョンの固形分濃度は19.1%、該水性エマルジョン中のポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の濃度は16.3%であった。

【0037】・・実施例7

オクタメチルシクロテトラシロキサン100.6g(0.34モル)、ヘキサメチルジシロキサン1.6g(0.01モル)、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン3.3g(13.3ミリモル)を混合し、これをドデシルベンゼンスルホン酸1.1gを溶解したイオン交換水315gに加え、ホモミキサーで分散した後、更にホモジナイザーで均一乳化して、シラノール化合物の水性エマルジョン421gを得た。次にシラノール

ル化合物の水性エマルジョンをフラスコに仕込み、80℃にて5時間、縮重合した後、16時間徐冷して、炭酸ナトリウム0.32g含有の飽和水溶液で中和し、濾過してポリオルガノシロキサンの水性エマルジョンを得た。最後に上記で得たポリオルガノシロキサンの水性エマルジョンをフラスコに仕込み、過硫酸カリウム1.6g、イオン交換水400gを加えて70℃に加熱した。フラスコ内を窒素置換後、スチレン45g(0.43モル)を2時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃に加熱して4時間熟成した。40℃まで徐冷し、濾過して、ポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の水性エマルジョンを得た。該水性エマルジョンに含まれるポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の平均粒子径は0.30μm、該水性エマルジョンの固形分濃度は16.9%、該水性エマルジョン中のポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の濃度は16.8%であった。

【0038】・・実施例8

オクタメチルシクロテトラシロキサン204.2g(0.69モル)、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン20.2g(0.085モル)、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン4.8g(19.3ミリモル)を混合し、これをドデシルベンゼンスルホン酸2.5gを溶解したイオン交換水750gに加え、ホモキサナーで分散した後、更にホモジナイザーで均一乳化して、シラノール化合物の水性エマルジョンを得た。次にフラスコにドデシルベンゼンスルホン酸77.5g、イオン交換水542.5gを仕込み、よく溶解した後、温度を80~85℃に昇温し、これに上記で得たシラノール化合物の水性エマルジョンを2時間かけて滴下した。滴下終了後、85℃で1時間熟成した。熟成終了後、室温まで冷却し、炭酸ナトリウムで中和して、縮重合を完結し、ポリオルガノシロキサンの水性エマルジョンを得た。最後に上記で得たポリオルガノシロキサンの水性エマルジョンにイオン交換水725g、過硫酸カリウム2.3gを溶解し、これをフラスコに移して、フラスコ内に窒素を流しながら70℃まで加温し、ビニルトリフルオロアセテート224.9g(1.61モル)をゆっくり滴下した。滴下終了後、3時間熟成して、ポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の水性エマルジョンを得た。該水性エマルジョンに含まれるポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の平均粒子径は0.26μm、該水性エマルジョンの固形分濃度は20.8%、該水性エマルジョン中のポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の濃度は17.5%であった。

【0039】・・実施例9

オクタメチルシクロテトラシロキサン97.7g(0.33モル)、ヘキサメチルジシロキサン1.8g(1.1ミリモル)、γ-メタクリロキシプロピルトリメ

トキシシラン6.4g(25.8ミリモル)、ドデシルベンゼンスルホン酸2.8gをイオン交換水234gに溶解し、実施例8の場合と同様にして、ポリオルガノシロキサンの水性エマルジョンを得た。そして上記で得たポリオルガノシロキサンの水性エマルジョン、過硫酸カリウム2.5g、イオン交換水967.5g、メチルメタクリレート50.0g及び4-フルオロスチレン25.0gを用い、実施例8の場合と同様にして、ポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の水性エマルジョンを得た。該水性エマルジョンに含まれるポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の平均粒子径は0.22μm、該水性エマルジョンの固形分濃度は13.1%、該水性エマルジョン中のポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の濃度は12.9%であった。

【0040】・・比較例1

反応容器にイオン交換水288gを仕込み、ドデシルベンゼンスルホン酸50gを添加して均一な溶液とし、温度を60℃に加熱した。これにメチルトリメトキシシラン170g(1.25モル)及びγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン2.8g(0.012モル)の混合液を3時間かけて滴下した。温度60℃で12時間攪拌を続け、炭酸ナトリウム水溶液で中和し、ポリオルガノシロキサンの水性エマルジョンを得た。該水性エマルジョンに含まれるポリオルガノシロキサンは全体として球状の固体粒子であり、その平均粒子径は0.90μmであったが、球状粒子の他に不定形粒子や凝集粒子がみられ、該水性エマルジョンの固形分濃度は27.2%、該水性エマルジョン中のポリオルガノシロキサンの濃度は16.8%であった。

【0041】・・比較例2

反応容器にイオン交換水300gを仕込み、ドデシルベンゼンスルホン酸1gを添加して均一な溶液とした。これにオクタメチルシクロテトラシロキサン98.9g(0.35モル)及びγ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン4.2g(0.019モル)を投入し、回転攪拌翼で予備分散した後、ホモジナイザーで乳化液とした。この乳化液を反応容器に移し、攪拌しながら昇温して、温度80~85℃で7時間加水分解と縮重合を行い、室温まで冷却した後、炭酸水素ナトリウム水溶液で中和し、ポリオルガノシロキサンの水性エマルジョンを得た。該水性エマルジョン中に含まれるポリオルガノシロキサンの平均粒子径は5μm以上であって、100μm以上の粗大粒子が認められ、該水性エマルジョンの固形分濃度は25.5%、該水性エマルジョン中のポリオルガノシロキサンの濃度は25.2%であった。

【0042】・・比較例3

片末端をメタクリロイルオキシプロピル基で変性したポリジメチルシロキサン(平均分子量5000)100gをキシレン500gに溶解し、アソビスイソブチルニトリル0.2gと共にフラスコに仕込み、70℃に加熱し

た。フラスコ内を窒素置換した後、メチルメタクリレート100gを2時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃で4時間熟成した。熟成終了後、徐冷し、過剰のメタノールで再沈して、濾過した。濾過した固形分を乾燥した固体100gを、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム50gを溶解したイオン交換水850gに加え、ホモジナイザーで乳化して、水性エマルジョンを得た。

【0043】・・比較例4

直鎖のポリジメチルシロキサン（平均分子量10000）15g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2gをイオン交換水88gに溶解し、ホモジナイザーで乳化して、水性エマルジョンを得た。

【0044】・・比較例5

反応容器にイオン交換水2000gを仕込み、ドデシルベンゼンスルホン酸4gを添加して均一な溶液とした。これにオクタメチルシクロテトラシロキサン395.6g（1.4モル）及びγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1.4g（5.6ミリモル）を投入し、回転攪拌翼で予備分散した後、ホモジナイザーで乳化液とした。この乳化液を反応容器に移し、攪拌しながら昇温して、温度80～85℃で7時間加水分解と縮重合を行い、室温まで冷却した後、炭酸水素ナトリウム水溶液で中和し、ポリオルガノシロキサンの水性エマルジョンを得た。上記で得たポリオルガノシロキサンの水性エマルジョンに過硫酸カリウム2gを加えて20分間攪拌し、窒素ガスを流しながら65～70℃にてスチレン100gを30分間かけて滴下した後、65～70℃で4時間保持して重合を完結した。得られた水性エマルジョン中に含まれるポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の平均粒子径は5μm以上、該水性エマルジョンの固形分濃度は20%、該水性エマルジョン中のポリシロキサン-ポリビニルグラフト共重合体の濃度は19.9%であった。

【0045】

【表1】

区 分	平均粒子径(μm)	分散安定性
実施例 1	0.09	◎
2	0.14	○
3	0.05	◎
4	0.08	◎
5	0.20	○
6	0.06	◎
7	0.30	○
8	0.26	○
9	0.22	○
比較例 1	0.90	×
2	>5.00	×
3	1.10	×
4	0.78	×
5	>5.00	×

【0046】・試験区分2

25℃のオルソクロロフェノール中で測定した極限粘度が0.62の、無機質フィラーをまったく含まないポリエチレンテレフタレート、エクストルーダーで口金から押し出し、これを40℃に冷却したドラム上で静電印加を行いながら厚さ152μmの押し出しフィルムとし、続いて93℃に加熱した金属ロール上で長手方向へ3.6倍に延伸して、一軸延伸フィルムを得た。次に上記一軸延伸フィルムがテンターに至る直前の位置で、該一軸延伸フィルムの片面上に、試験区分1で調製した水性エマルジョンを3本のロールから成るコーターヘッドから均一塗布した。この際の塗布量は上記一軸延伸フィルム1m²当り約2.3gとした（該塗布量は、下記二軸延伸フィルムでは1m²当り約0.0129gに相当する）。最後に片面塗布した一軸延伸フィルムをテンター内に導き、101℃で横方向へ3.5倍に延伸し、更に225℃で6.3秒間熱固定して、二軸延伸フィルムを得た（片面塗布後のフィルムが加熱を受けた時間は合計で11秒間である）。該二軸延伸フィルムは9.8kgのテンションでしわが発生することなく巻き取ることができた。また該二軸延伸フィルムを1/2インチ幅にマイクロスリットし、500mg巻きのテープ52本を製造したが、この間、そのマイクロスリット化は何の問題もなく良好に行なうことができた。試験区分1で調製した水性エマルジョンの塗布性、二軸延伸フィルムについての外観、水滴接触角、摩擦係数及び離型性を表2にまとめて示した。これらは次のように測定又は評価したものである。

【0047】塗布性：一軸延伸フィルムの片面上に水性エマルジョンを塗布したときの該水性エマルジョンの濡れ状態及び二軸延伸フィルムに形成されている塗膜の均一性を肉眼観察し、下記の基準で評価した。

○：斑がまったく認められない

△；わずかに斑が認められる

×；著しく斑が認められる

【0048】フィルムの外観：二軸延伸フィルムの透明性を肉眼観察し、下記の基準で評価した。

○；全面が無処理フィルムと同等の透明性を有する

△；1部に透明性の劣る部分が認められる

×；全面が不透明である

【0049】水滴接触角：二軸延伸フィルムに23℃×65%RHの雰囲気下で水滴を落とし、ゴニオメーター（東京大学生産技術研究所製）でその接触角を測定した。

【0050】摩擦係数：二軸延伸フィルムを23℃×65%RHの雰囲気下で調湿し、同条件下で梨地表面のステンレス板に対する摩擦係数（ μd ）を摩擦係数測定機（東洋精機社製のTR型、荷重200g、速度300mm/分）で測定した。

【0051】離型性：二軸延伸フィルムの塗膜面に粘着テープを貼合わせ、20mm幅に切り出し、引張り試験機で180°剥離力を測定した。

【0052】

【表2】

区	水性エマルジョン	塗布性	フィルム外観	水滴接触角 (度)	摩擦係数	離型性 (g/20mm)
評価例1	実施例1	○	○	110	0.12	4
2	2	○	○	115	0.11	7
3	3	○	○	113	0.15	5
4	4	○	○	120	0.09	25
5	5	○	○	118	0.17	10
6	6	○	○	116	0.16	8
7	7	○	○	105	0.10	9
8	8	○	○	122	0.09	5
9	9	○	○	125	0.10	2
10	ブランク	—	—	72	0.44	710
11	比較例1	×	×	90	0.35	350
12	2	×	×	85	0.40	400
13	3	×	×	85	0.30	300
14	4	×	×	98	0.40	250
15	5	×	×	83	0.31	290

【0053】

【発明の効果】既に明らかなように、以上説明した本発明には、熱可塑性樹脂フィルム等の担体素材に、特別な

装置を必要とすることなく、経済的に、また毒性も無く、高度の平滑性、撥水撥油性、離型性、耐汚染性等の表面特性を付与することができるという効果がある。